

특2003-0001351

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01T 13/38(11) 공개번호 특2003-0001351  
(43) 공개일자 2003년01월06일

(21) 출원번호	10-2002-0035583
(22) 출원일자	2002년06월25일
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00192668 2001년06월26일 일본(JP)
(71) 출원인	엔지케이 스파크 플러그 캄파니 리미티드
(72) 발명자	일본국 에이치겐 나고야시 미즈호구 타카츠지초 14반 18고 니시카와켄이치 스기모토마코토 일본국에이치겐나고야시미즈호구타카츠지초14반18고엔지케이스파크플러그캄 파니리미티드나이
(74) 대리인	서대석, 김창선

실사청구 : 없음

(54) 스파크 플러그

## 요약

Pb성분의 함유량이 적고 또한 유소(釉燒)시에 유동성에 뛰어나며, 고열연저항으로 내(耐)플래시오버(flashover)성에 뛰어난 유약층을 갖는 스파크 플러그를 제공하는 것을 그 과제로 한다.

이를 해결하기 위한 수단으로 스파크 플러그(100)의 유약층(2d)은 Pb성분의 함유량이 PbO황산으로 1mol%이 하가 되고, 또한 SiO<sub>2</sub>를 30~60mol%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 20~50mol%, ZnO를 0.5~25mol%, BaO 및 SrO를 합계 0.5~15mol% 함유한다. 또 일칼리 금속성분의 산화물을, K와 Li를 필수로 하는 모양으로 합계 2~12mol%의 범위로 함유한다. 또한 F를 F<sub>2</sub>로 환산한 값으로 0.1~10mol%함유한다.

## 대표도

도 1

형세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 스파크 플러그의 일 예를 도시하는 전체 정면 단면도.

도 2는 절연체의 외관을 유약층과 함께 도시하는 정면도.

도 3은 절연체의 몇개의 실시예를 도시하는 종단면도.

※도면의 주요부분에 대한 부호의 설명※

1: 주체금구2: 절연체

2d: 유약층3: 중심전극

4: 접지전극

## 발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 스파크 플러그에 관한 것이다.

자동차 엔진 등의 내연기관의 점화용에 사용되는 스파크 플러그는 일반적으로 접지전극이 부착되는 주체금구의 내측에 알루미나계 세라믹 등으로 구성된 절연체가 배치되고, 그 절연체의 내측에 중심전극이 배치된 구조를 갖는다. 절연체는 주체금구의 뒤쪽 개구부로부터 축방향으로 돌출하고, 그 돌출부의 내측에 단자금구가 배치되며, 이것이 가라스 씨월 공정에 의해 형성되는 도전성 가라스 씨일층이나 저항체 등을 통해 중심전극과 접속된다. 그리고 그 단자금구를 통해 고압을 인가함으로써 접지전극과 중심전극사이에 형성된 겹에 불꽃방전이 발생하게 된다.

그러나 플러그 온도가 높아지거나 주위의 온도가 상승하거나 하는 등의 조건이 걸치면 고압인가해도 겹에 비화(飛火)하지 않고 절연체 돌출부의 표면을 감아눌는 모양으로 단자금구와 주체금구 사이에서 방전하는 이른바 플래시오버현상이 발생하는 경우가 있다. 그 때문에 일반적으로 사용되는 대부분의 스파크 플러그에 있어서는 주로 이 플래시 오버현상 방지를 위해 절연체 표면에 유약층이 형성된다. 한편 유약층은 절연체 표면을 평활화하여 오염을 방지하거나 화학적 또는 기계적 강도를 높이거나 하는 역할을 담당한다.

스파크 플러그용 알루미나계 절연체의 경우, 종래는 규산염 가라스에 비교적 다량의 PbO를 배합하여 팽창연화점을 저하시킨 연(鉛) 규산염 가라스계의 유약을 사용해 왔지만 환경보호에 대한 관심이 지구규모로 높아지고 있는 최근에는 Pb를 함유하는 유약은 점차 경원되고 있다. 예를들면 스파크 플러그가 다량으로 사용되는 자동차 업계에 있어서는 페기스파크 플러그에 의한 환경에 대한 영향을 고려하여 Pb함유유약을 사용한 스파크 플러그의 사용은 장래 전부 폐기하자는 검토도 진행되고 있다.

그와같은 Pb함유유약의 대체품으로서 검토되고 있는 붕규(硼珪)산 가라스나 알칼리 봉규산 가라스계의 무연유약은 가라스 점성이 높아지거나 또는 절연저항이 부족해지는 등의 문제를 피하고자 했다. 특히 스파크 플러그용 유약의 경우, 엔진에 부착한 환경 하에서 사용되는 경우도 있어 통상의 절연자기 등 보다도 온도가 상승되기 쉬우며(최고 200°C 정도). 또 최근에는 엔진의 고성능화에 따라 스파크 플러그로의 인가전압도 높아지고 있기 때문에 유약에 대해서도 더욱 엄격한 환경에 견딜 수 있는 절연성능이 요구되고 있다. 구체적으로는 온도상승한 상태에서 플래시 오버를 억제하기 위해 고온에 있어 더욱 절연성이 뛰어난 유약이 필요하게 된다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

종래의 스파크 플러그용 무연유약에 있어서는 연(鉛)성분을 배제하는 것에 의한 융점상승을 억제하기 위해 알칼리 금속성분을 배합하는 것이 행해졌다. 또 알칼리 금속성분은 유소시(釉燒)의 유동성을 확보하는 효용도 갖는다. 그러나 알칼리 금속성분은 함유량이 높아남과 동시에 유약의 절연저항을 저하시키고, 내플래시 오버성이 손상되기 쉬운 측면도 갖기 때문에 절연성 향상을 위해 유약안의 알칼리 금속성분은 필요최소한의 첨가량으로 억제하는 것이 바람직하게 되었다.

그 때문에 종래의 무연유약은 알칼리 금속성분의 함유량이 아무래도 부족한 경향에 있고, 유연(有鉛)유약에 비해 고온시(유악용해시)의 가라스 점성이 높아지기 쉬우며, 유소(釉燒)후에 있어서 외관상에 핀홀이나 유약 크리밍(Glaze crimping)등이 발생하기 쉽다는 결점이 있었다. 또 이 결점을 해소하기 위해 유소온도를 상승시켜 유동성 개선을 도모하는 것도 생각할 수 있지만 유소온도의 상승은 에너지 원가의 상승이나 설비수명의 저하 등에 이어지므로 바람직하지 않다.

본 발명의 과제는 Pb성분의 함유량이 적고 또한 유소시의 유동성에 뛰어나며 고절연저항으로 내플래시 오버성에 뛰어난 유약층을 갖는 스파크 플러그를 제공하는 데에 있다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 관한 스파크 플러그의 구성은 중심전극과 주체금구 사이에 알루미나계 세라믹으로 이루어지는 절연체를 배치한 스파크 플러그에 있어서 그 절연체 표면의 최소한 일부를 피복하는 형태로 산화물 주체의 유약층이 형성된다.

그리고 그 제 1구성에 있어서는 상기의 유약층은,

Pb성분의 함유량이 PbO환산으로 1mol%이하가 되고,

Si성분의 SiO<sub>2</sub>에 산화물 환산한 값으로 30~60mol%. B성분을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 산화물 환산한 값으로 20~50mol%. Zn성분을 ZnO로 산화물 환산한 값으로 0.5~25mol%. Ba 및 Sr성분을 BaO내지 SrO에 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~15mol%함유함과 동시에.

알칼리 금속성분으로서 Na는 Na<sub>2</sub>O. K는 K<sub>2</sub>O. Li는 Li<sub>2</sub>O에 산화물 환산한 값으로 K 및 Li를 필수로 하는 2종 이상을 합계 2~12mol%의 범위로 함유하며.

또한 F를 F<sub>2</sub>로 환산한 값으로 0.1~10mol%함유하는 것을 특징으로 한다.

또 제 2구성에 있어서는 상기의 유약층은,

Pb성분의 함유량이 PbO환산으로 1mol%이하가 되고,

Si성분을 SiO<sub>2</sub>에 산화물 환산한 값으로 30~60mol%. B성분을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 산화물 환산한 값으로 20~40mol%. Zn성분을 ZnO에 산화물 환산한 값으로 0.5~25mol%. Ba 및 Sr성분을 BaO 내지 SrO에 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~15mol%함유함과 동시에.

알칼리 금속성분으로서 Na는  $\text{Na}_2\text{O}$ , K는  $\text{K}_2\text{O}$ , Li는  $\text{Li}_2\text{O}$ 에 산화물 환산한 값으로 그것들의 1종류 또는 2종류 이상을 함께 2~12mol%의 범위로 함유하며.

F를  $\text{F}_2$ 로 환산한 값으로 0.1~10mol%함유하고.

또한 Bi, Sb 및 희토류 원소 RE(단, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어지는 군에서 선택되는 것)에서 선택되는 한 종류 또는 2종류 이상(다음 유동개선성분이라 함)을, Bi는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 에, Sb는  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , RE는  $\text{CeO}_2$ , Pr은  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 그 외는  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 에 각각 산화물 환산한 값으로 함께 0.1~5mol%함유하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 스파크 플러그에 있어서는 상술한 환경문제로의 적합성을 도모하기 위해 사용하는 유약은 Pb성분의 함유량이  $\text{PbO}$ 환산으로 1.0mol%이하로 하는 것을 전제로 한다(다음 이 래卑에 Pb성분 함유량이 저감된 유약을 무연유약이라 칭함). 또 유약층 안에 Pb성분이 가수(價數)가 낮은 이온(예를들면  $\text{Pb}^{2+}$ )의 모양으로 함유되어 있으면 코로나 방전등에 의해 이것이 가수가 높은 이온(예를들면  $\text{Pb}^{3+}$ )으로 산화되고, 유약층의 절연성이 저하하여 내플래시 오버성이 손상되는 경우도 있기 때문에 Pb함유량을 상기와 같이 삭감하는 것은 이 관점에 있어서도 적합하다. 또한 Pb함유량은 바람직하게는 0.1mol%이하, 더욱 바람직하게는 실질적으로 함유하지 않는 것이 좋다(단 유약원료 등에서 불가피하게 혼입하는 것을 제외함).

본 발명에서는 Pb함유량을 상기와 같이 저감하면서 절연성능 확보, 유소온도의 최적화(구체적으로는 저온화) 및 유소면의 완성상태를 양호하게 확보하기 위해 상기 특유의 조성이 선택되고 있다. 종래의 유약에 있어서는 Pb성분이 유약의 팽창연화점 조정(구체적으로는 유약의 팽창연화점을 속도를 낮추고, 유소시의 유동성을 확보한다)에 관해 중요한 역할을 하고 있지만 무연(無鉛)유약에서는 B성분( $\text{B}_2\text{O}_3$ )이나 알칼리 금속성분이 팽창연화점 조정에 깊게 관계한다. 본 발명자들은 B성분에는 Si성분의 함유량과의 관련에 있어서, 유소면의 완성개선을 도모하는 데다가 적합한 상기한 특유의 함유량 범위가 존재하고 또한 그 함유량 범위를 전제로 하여 상기한 조성범위의 F성분을 함유시킴으로써 알칼리 금속의 함유량을 비교적 낮게 의제하면서 유소시의 유동성을 확보할 수 있으며 나아가서는 비교적 저온으로 유소가능하고 또한 절연성에 뛰어나며 또한 평활한 유소면을 갖는 유약층이 얻어지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하는 데 이를 것이다.

이하 각 성분의 역할과 조성범위의 임계적 의미에 대해 상세하게 설명한다(이하 특히 이유가 있는 것을 빼고, 설명은 제 1구성과 제 2구성에 공통이다).

알칼리 금속성분은 본래는 이온전도성이 높고, 가라스질의 유약층 안에 있어서 절연성을 저하시키는 방향으로 작용한다. 한편 Si성분 또는 B성분은 가라스 골격의 형성성분으로 그 함유량을 적절히 설정하는 것으로 골격 네트워크의 사이즈가 알칼리 금속의 이온전도를 블록킹(blocking)하는 데 적합한 것이 되고, 양호한 절연성능을 확보할 수 있게 된다. 한편 Si성분 또는 B성분은 골격형성하기 쉬운 성분이므로 유소시의 유동성을 저하시키는 방향으로 작용하지만 적정량인 알칼리 금속성분을 상기한 유동개선성분과 함께 함유시키는 것으로 공정(共晶)반응에 의한 용접저하 및 Si이온과 O이온과의 상호작용에 의한 착음이온 형성방지에 의해 유소시의 유동성이 향상된다.

Si성분은 30mol%미만이 되면 충분한 절연성능의 확보가 곤란하게 된다. 또 Si성분이 60mol%를 넘으면 유소가 곤란하게 된다. 한편 B성분 함유량이 20mol%미만이 되면 유약의 팽창연화점이 상승하여 유소가 곤란하게 된다. 또 B성분 함유량의 상한치는 제 1구성에서는 50mol%, 제 2구성에서는 40mol%로 하고 있다. 이 상한치를 넘어 B성분을 함유시키면 유동성이 과도하게 상승하여 유약크립팅(Glaze crimping)이 일어나기 쉬워지게 된다. 제 2구성에서는 후술하는 유동개선성분이 첨가되어 있는 분 만큼 제 1구성보다도 적은 B함유량에서도 유동성의 향상을 기대할 수 있다. 따라서 B성분의 상한치는 유동개선성분의 최저첨가량(0.1mol%)에 대응하여 제 1구성보다도 낮게 설정하고 있다. 또한 B함유량이 상기 상한치를 넘어 증가한 경우, 다른 성분의 함유량에 따라서는 유약층의 실투(失透), 절연성의 저하 또는 바탕과의 열팽창 계수 부적합이라는 문제에 대해서도 우려가 발생하는 경우가 있다.

Zn성분 함유량은 0.5mol%미만이 되면 유약층의 열팽창 계수가 너무 커지고 유약층에 관입 등의 결함이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 또한 Zn성분은 유약의 팽창연화점을 저하시키는 작용도 있기 때문에 이것이 부족하면 유소가 곤란하게 되는 경우가 있다. 한편 Zn성분의 함유량이 25mol%를 넘으면 실투에 의해 유약층에 백탁(白濁)등을 일으키게 된다. 또한 이 Zn성분의 함유량은 바람직하게는 10~20mol%의 범위로 설정하는 것이 좋다. 또한 Zn성분을 이 바람직한 범위로 함유할 경우, Zn성분 자체의 팽창연화점 저하작용에 의한 유동성 개선효과도 기대할 수 있기 때문에 상기한 유동개선성분의 함께 함유량은 이 경우는 0.1~2.5mol%로 하는 것이 바람직하다.

다음에 Ba성분, 내지 Sr성분은 유약층의 절연성 향상에 기여하는 외에, 강도의 향상에도 효과가 있다. 그 함께 함유량이 0.5mol%미만이 되면 유약의 절연성이 저하하고, 내플래시 오버성이 손상되는 것에 이어진다. 한편 함께 함유량이 15mol%를 넘으면 유약층의 열팽창 계수가 너무 높아져 유약층에 관입 등의 결함이 생기기 쉬워진다. 또 유약층에 백탁 등도 발생하기 쉬워진다. Ba 및 Sr성분의 함께 함유량은 절연성 향상 및 열팽창 계수조정의 관점에서 바람직하게는 0.5~10mol%의 범위로 설정하는 것이 좋다. Ba성분과 Sr성분은 어느 한쪽을 단독으로 함유시켜도 좋고, 양자를 혼합하여 함유해도 좋다. 단 원료원가적인 면에 있어서는 더욱 저가인 Ba성분의 사용이 유리하다.

또한 Ba성분 및 Sr성분은 사용원료에 따라서는 유약안에 산화물 이외의 형태로 존재하는 경우가 있다. 예를들면  $\text{Ba}_2\text{O}_4$ 를 Ba성분으로 하여 이용한 경우, Sr성분이 유약층안에 잔류하는 경우가 있다. 이 유형성분은 유소시에 유약층의 표면 균쳐에 농화하고, 용융유약의 표면장력을 저하시켜 얻어지는 유약층의 평활성을 높일 수 있는 경우가 있다.

또 Zn성분과 Ba 및 Sr성분과의 합계함유량은 상기한 산화물을 환산으로 7~25mol%가 되는 것이 바람직하다. 이들의 합계함유량이 25mol%를 넘으면 유약층에 백탁 등을 일으킨다. 예를들면 절연체의 외면에는 제조자 등을 특정하기 위한 문자나 도형 또는 품번 등의 시각정보를, 색유(色軸) 등을 이용하여 인쇄·소성하는 것이 행해지고 있지만 백탁 등에 의해 인쇄된 시각정보의 판독이 곤란하게 되는 경우가 있다. 또 7mol%미

만에서는 유약의 팽창연화점이 과도하게 상승하여 유소가 곤란하게 되고 또 외관불량의 원인도 될 수 있다. 또한 이 합계함유량은 바람직하게는 10~20mol%가 되는 것이 바람직하다.

다음에 알칼리 금속성분의 합계함유량이 2mol%미만이 되면 유약의 팽창연화점을 상승하고, 유소가 불가능하게 된다. 또 12mol%를 넘으면 유약의 절연성이 저하하고, 내플래시 오버성이 손상된다. 또 알칼리 금속성분에 관해서는 한 종류의 알칼리 금속성분을 단독으로 첨가하는 것이 아닌 Na, K, Li에서 선택되는 2종류 이상을 공(共)첨가하는 것이 유약층의 절연성 저하의 문제에 더욱 유효하다. 그 결과 절연성을 저하시키지 않고 알칼리 금속성분의 함유량을 증대시킬 수 있고 결과적으로 유소시의 유동성 확보 및 내플래시 오버성의 확보라는 2가지의 목적을 동시에 달성할 수 있게 된다(이른바 알칼리 공첨가 효과).

그리고 제 1구성에 있어서는 알칼리 금속성분은 K와 Li와의 함유율을 필수로 하고 있다. K성분은 Na 및 Li에 비해 원자량이 크기 때문에 같은 mol 함유율에 알칼리 금속성분의 합계 함유량을 설정한 경우에는 K성분은 Na성분이나 Li성분정도의 유동성 개선효과는 나타내지 않지만 한편 Na나 Li(특히 Li)와 비교하여 가라스질의 유약층 안에서의 이온이동도가 비교적 작기 때문에 함유량을 증대시켜도 유약층의 절연성을 저하시키기 어려운 성질을 갖는다. 이에 대해 Li성분은 원자량이 작기 때문에 유동성 개선효과는 K성분과 비교하여 크지만 이온이동도가 높기 때문에 과도한 첨가는 유약층의 절연성 저하를 일으키기 쉽다.

그래서 제 1구성에 있어서는 후기한 유동개선성분이 첨가되지 않은 경우에 있어서도 필요 충분한 레벨의 유동성을 늘 확보할 수 있도록 유동성 개선에 관한 효과가 큰 Li성분의 함유율을 필수로 하고, 또한 Li성분의 증가에 의한 절연성 저하를 보충하기 위해 K의 첨가를 행하는 것도 전제로 하고 있다. 당연 최저 2종의 알칼리 금속성분이 공첨가되므로 상기한 알칼리 공첨가 효과에 의한 절연성 개선효과도 달성된다(이에 대해 유동개선성분의 첨가가 전제가 되는 제 2구성에 있어서는 함유되는 알칼리 금속성분의 종류에 제한은 없다).

예를들면 알칼리 금속성분 중 K성분의 함유량을 더욱 높게 하는 것으로 유약층의 절연성 저하를 효과적으로 억제할 수 있고 이에 이어지는 함유량으로 Li성분을 배합함으로써 유소시의 유동성을 확보할 수 있음과 동시에 K성분 배합에 의한 유약층의 열팽창 계수의 증대를 억제할 수 있으며, 바탕의 알루미나와의 열팽창 계수를 맞출 수 있다. 그리고 Li성분 첨가에 의한 절연성 저하의 경향은 K 또는 Li보다도 적은 양으로 Na성분을 배합하는 것으로 3성분에 의한 상술한 알칼리 공첨가 효과에 의해 효과적으로 억제할 수 있다. 이 결과, 절연성이 높고 또한 유소시의 유동성에 뛰어나며 또한 절연체 구성 세리액인 알루미나와의 열팽창 계수의 차도 작은 유약조성이 실현된다.

구체적으로 알칼리 금속성분 Na, K, Li 중 K성분의 비율을 상기와 같이 산화물 환산한 물함유량에서,

$$0.4 \leq K/(Na + K + Li) \leq 0.8$$

의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.  $K/(Na + K + Li)$ 의 값이 0.4미만에서는 K첨가에 의한 절연성 개선효과가 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편  $K/(Na + K + Li)$ 의 값을 0.8이하로 하는 것은 전부 0.20이상(0.6이하)의 범위에서 K이외의 알칼리 금속성분이 공첨가되는 것을 의미하고, 상기한 알칼리 공첨가 효과에 의한 절연성 나아가서는 내플래시 오버성의 향상을 도모할 수 있다. 또한  $K/(Na + K + Li)$ 의 값은 0.5~0.7의 범위로 조정하는 것이 더욱 바람직하다.

한편 Li성분은 절연성 개선을 위한 알칼리 공첨가 효과의 발현과, 유약층의 열팽창 계수조정 또한 유소시의 유동성을 확보할 수 있고 또 기계적 강도를 향상시키기 때문에 될 수 있으면 함유시키는 것이 바람직하다. Li성분은 상기와 같이 산화물 환산한 물함유량에서,

$$0.2 \leq Li/(Na + K + Li) \leq 0.5$$

의 범위로 설정하는 것이 바람직하다.

Li의 비율이 0.2미만에서는 바탕의 알루미나에 비해 열팽창 계수가 너무 커져 그 결과 관입(Crazing)등의 결함이 일어나기 쉽고, 유소먼의 완성확보가 불충분하게 되는 경우가 있다. 한편 Li의 비율이 0.5보다도 커지면 Li이온은 알칼리 금속이온 안에서도 비교적 이동도가 높기 때문에 유약층의 절연성능에 악영향을 미칠 경우가 있다.  $Li(Na+K+Li)$ 의 값은 더욱 바람직하게는 0.3~0.45의 범위로 조정하는 것이 좋다.

다음에 F성분은 알칼리 금속성분과의 공첨가를 도모하는 것으로 알칼리 금속성분의 함유율을 낮게 억제하면서도 유약의 팽창연화점을 저하시키 유소시의 유동성을 개선하는 효과를 발휘한다. 그 함유율이  $F_2$ 환산으로 0.1mol%만에서는 유동성 개선효과에 부족하고, 10mol%를 넘으면 유소시에 유약안에 파기기점이 되기 쉬운 기포가 발생하기 쉬워져 유약층이 있는 절연체의 강도, 예를들면 내충격성이 손상되며, 또 대량의 기포에 의해 유약층이 실투하기 쉬워지기 때문이다. 또 유소시에 F성분을 함유한 가스가 발생하고, 이것의 로벽 등을 구성하는 내화물과 반응하여 로벽 수명을 줄이거나 하는 문제도 초래하기 쉽다. F성분은 더욱 바람직하게는  $F_2$ 환산으로 2~6mol%의 범위로 함유시키는 것이 좋다.

또 F첨가에 의한 유동성 개선효과는 알칼리 금속성분의 첨가량에 따라 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 알칼리 금속성분의 상기 산화물 환산한 함께 mol 함유율을 NR(mol%)로 하고, F성분의  $F_2$ 환산한 mol 함유율을 NF로 하여  $NF/NR$ 이 0.07~1.5의 범위로 조정되는 것이 좋다.  $NF/NR$ 이 0.07미만에서는 F첨가에 의한 유동성 개선효과에 부족하고  $NF/NR$ 이 1.5를 넘는 경우는 그 이상의 F성분 증가에 따른 유동성 개선효과의 현저한 향상을 기대할 수 없게 되어 낭비가 많아진다.

또한 F성분은 유약층의 카티온 성분의 일부를 그 카티온의 불화물의 모양으로 배합함으로써 첨가가 가능하며, 예를들면 Si, 알칼리 금속, 알칼리 토류금속 또는 희토류 금속의 불화물의 모양을 첨가할 수 있다(구체적으로는 LiF, CaF<sub>2</sub> 등). 단 불화물의 형태로 첨가되는 카티온 성분도, 본 발명에 있어서는 그 함유율을 일률적으로 산화물로 환산하여 표시하는 것으로 한다. 규소의 불화물로서는 예를들면 불화규소계 고분자의 사용이 가능하다. 또 유약 프릿(frit)의 조제시에 F이외의 성분을 가스의 모양으로 분해·배출할 수 있는 F화합물. 예를들면 탄소의 불화물(폴리테트라플루오로에틸렌 또는 불화 그라파이트 등)의 형태로 첨가하는 것도 가능하다.

다음에 제 2구성에 있어서는 상기의 유동개선성분의 함유가 필수가 된다. 이를 유동개선성분은 모두 유소시의 유동성을 높이고, 유약층 안의 기포형성을 억제하거나 또는 유소면의 부착물을 유동시에 감싸넣어 이상돌기가 되거나 하는 것을 방지하는 효과를 갖는다. Sb 및 Bi는 특히 효과가 현저하다(단 Bi는 장래적으로 재한물질로 지정될 가능성이 있다). 또 유소시의 유동성의 개선은 이를 유동개선성분의 2종류 이상을 조합하여 이용하면 더욱 현저하다. 또 분리정제에 비교적 원가를 요하는 희토류 성분은 비분리 희토류(이 경우 원료광석에 특유의 조성으로 여러 종류의 희토류 원소가 혼재하는 것이 된다)를 사용하면 원가삭감의 관점에 있어서 유리하다. 필수유동성 개선성분의 산화물 환산한 합계 함유량이 0.1mol%미만에서는 유소시의 유동성을 개선하여 평활한 유약층을 얻기 쉽게 하는 효과가 반드시 충분히 달성되지 않는 경우가 있다. 한편 5mol%를 넘으면 유약의 팽창연화점의 과도한 상승에 의해 유소가 곤란 또는 불가능하게 되는 경우가 같다.

또 Sb, Bi 및 희토류 성분의 일부에는 5mol%를 넘는 첨가량을 채용했을 때 유약층에 과도한 착색을 일으킬 경우가 있다. 예를들면 절연체의 외면에는 제조자 등을 특정하기 위한 문자나 도형 또는 품번 등의 시각정보를, 색유를 이용하여 인쇄하는 것이 행해지고 있지만 유약층의 착색이 너무 강하게 되면 인쇄된 시각정보의 편독이 곤란하게 되는 경우가 있다. 또 다른 현실적인 문제로서는 유약조성변경에 유래하는 색조변화가 구매자측에서는 「외관색의 이유없는 변경」에 반영하여 그 저항감으로부터 반드시 스무스하게 제품이 받아들여지지 않는다는 문제가 발생한다.

또한 유약층의 바탕을 형성하는 절연체는 본 발명에 있어서는 백색을 나타내는 알루미나계 세라믹으로 구성되지만 착색의 방지 내지 억제의 관점에 있어서는 절연체상에 형성된 상태로 관찰한 유약층의 외관색조는 채도 Cs가 0~6, 명도 Vs가 7.5~10이 되도록 조성조절하는 것. 예를들면 상기의 천이(遷移) 금속성분의 함유량을 조정하는 것이 바람직하다. 색도가 6을 넘으면 육안에 의한 색상식별성이 현저하게 되고, 또 명도가 7.5보다 작아지면 회색 또는 새까만 색조가 식별되기 쉬워진다. 모두 외관상 「명확하게 색이 붙어 있는」 인상이 지워지지 않는 문제를 생긴다. 또한 채도 Cs는 바람직하게는 0~2, 더욱 바람직하게는 0~1로 하는 것이 좋고, 채도 Vs는 바람직하게는 8~10, 더욱 바람직하게는 9~10으로 하는 것이 좋다. 본 명세서에 있어서는 명도 VS 및 채도 CS의 측정방법에 대해서는 JIS-Z8722 「색의 측정방법」에 있어서 「4. 분광 측색방법」의 「4.3반사물체의 측정방법」에 규정된 방법을 이용하는 것으로 한다. 단 간략한 방법으로서 JIS-Z8721에 준거하여 작성된 표준색표와의 목시비교에 의해 명도 및 채도를 알 수도 있다.

다음 본 발명에 있어서 채약층에 함유시킬 수 있는 다른 성분에 대해 설명한다. 우선 유약층에는 보조 유동개선성분으로서 Mo, W, Ni, Co, Fe 및 Mn의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을, Mo는  $Mo_3$ , W는  $W_3$ , Ni는  $Ni_3O_4$ , Co는  $Co_3O_4$ , Fe는  $Fe_2O_3$ , Mn은  $MnO_2$ 에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~5mol%의 범위로 함유시킬 수 있다. 보조 유동개선성분의 합계 함유량이 0.5mol%미만에서는 효과가 떨어지고 5mol%를 넘으면 유약의 팽창연화점이 과도하게 상승하여 유소가 곤란 또는 불가능하게 되는 경우가 있다. 또한 보조 유동개선성분 중 유동성 개선효과가 특히 현저한 것은 Mo, Fe, Ni이어서 W이다.

또 이들 보조 유동개선성분은 모두 천이원소이기 때문에 과도한 첨가는 유약층에 의도하지 않은 착색을 일으키는 문제에도 이어지기 쉽다(이는 유동개선성분으로서 희토류 원소를 사용하는 경우에도 문제가 되는 경우가 있다).

유약층에는 Ti, Zr 및 Hf의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을 Zr은  $ZrO_2$ 에, Ti는  $TiO_2$ 에, Hf는  $HfO_2$ 에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~5mol%의 범위로 함유시킬 수 있다. Ti, Zr 및 Hf의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을 함유시킴으로써 내수성이 개선된다. Zr성분 또는 Hf성분에 대해서는 유약슬러리의 내수성 개선효과가 Ti성분에 비해 더욱 현저하다. 또한 「내수성이 약호」라 함은 예를들면 분말모양의 유약원료를 물 등의 용매와 함께 혼합하고, 유약슬러리의 모양으로 장시간 방치한 경우 성분용출에 의한 유약슬러리의 점성이 높아지는 문제를 잘 일으키지 않는 것을 의미한다. 그 결과 유약슬러리를 절연체에 도포할 경우 그 도포두께를 적정화하는 것이 용이하게 되고, 또 두께의 불균일도 작아진다. 그 결과 유소에 의해 형성되는 유약층 두께의 적정화와 불균일저감을 효과적으로 도모할 수 있다. 또한 상기 성분의 합계 함유량이 0.5mol%미만에서는 효과가 떨어지고, 5mol%를 넘으면 유약층이 실투하기 쉬워진다.

또 유약층에는  $Al_2O_3$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~5mol%의 AI성분,  $CaO$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~10mol%의 Ca성분, 및  $MgO$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~10mol%의 Mg성분의 1종류 또는 2종류 이상을 합계 0.5~15mol% 함유시킬 수 있다. AI성분은 유약층의 실투를 억제하는 효과를 갖고, Ca성분과 Mg성분은 유약층의 절연성 향상에 기여한다. 특히 Ca성분은 유약층의 절연성 개선효과를 도모하는 데다  $Ba$ 성분 또는  $Zn$ 성분에 계속해서 유효하다. 첨가량이 상기의 각 하한치 미만에서는 효과에 떨어지고 또 개개의 성분의 상한치 또는 합계 함유량의 상한치를 넘은 경우에는 유약의 팽창연화점이 과도하게 상승하여 유소가 곤란 또는 불가능하게 되거나(특히  $CuO$ ,  $Cr_2O_3$ ), 유약층의 도전성이 불충분해지거나(특히  $SnO_2$ 의 양이 과도하여), 유약층의 내수성이 부족(특히  $P_2O_5$ 의 양이 과도하여)하거나 하는 문제에 이어진다.

또한 본 발명의 스파크 플러그의 구성에 있어서는 유약안에서의 상기 각 성분은 산화물을 형태로 함유되게 되지만 비정질의 가라스상을 형성하는 등의 요인에 의해 산화물에 의한 존재형태를 직접적으로 동정할 수 없는 경우도 많다. 이 경우는 유약층안에서의 상기 산화물 환산한 값에서의 원소성분의 함유량이 상술한

범위의 것이 되면 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주한다.

여기서 절연체 상에 형성된 유약층의 각 성분의 함유량은 예를들면 EPMA(전자 프로브(probe) 미소분석)이나 XPS(X선광 전자분광)등의 공자한 미소분석방법을 이용하여 동정할 수 있다. 예를들면 EPMA를 이용할 경우 특성 X선의 측정에는 파장분산방식과 에너지 분산방식중 어느 하나를 이용해도 좋다. 또 절연체로부터 유약층을 박리하고 이를 화학분석 또는 가스분석함으로써 조성동정하는 방법도 있다.

또 상기 유약층을 갖는 본 발명의 스파크 플러그는 절연체의 관통공안에 있어서 중심전극과 일체로 또는 도전성 결합층을 사이에 두고 중심전극과 별도로 배치된 축모양의 단자금구부를 구비한 것으로서 구성할 수 있다. 이 경우, 이 스파크 플러그 전체를 약 500°C로 유지하고, 단자금구부와 주체금구 사이를 통전시킴으로써 절연저항체를 측정할 수 있다. 그리고 고온에서의 절연내구성을 확보하기 위해 이 절연저항치는 200MΩ 이상, 비람직하게는 400MΩ 이상 확보되는것이 플래시오버 등의 발생을 방지하는 데 바람직하다.

그 측정은 다음과 같이 하여 행할 수 있다. 우선 도 1의 스파크 플러그(100)의 단자금구(13)측에 직류정전압 전원(예를들면 전원전압 1000V)을 접속함과 동시에 주체금구(1)측을 접지하고, 가열로 인해 스파크 플러그(100)를 배치하여 500°C로 가열한 상태로 통전을 행한다. 예를들면 전류측정용 저항(저항치 Rm)을 이용하여 통전전류 I<sub>m</sub>을 측정하는 경우를 생각하면 통전전압을 VS로 하고 측정해야 할 절연저항치 Rx는  $(VS/I_m) - Rm$ 으로 구할 수 있다.

또 절연체는 Al성분을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화물 환산한 값으로 85~98mol% 함유하는 알루미나게 절연재료로 구성할 수 있다. 또 유약층은 20~350°C의 온도범위에서의 유약의 평균의 열팽창 계수는  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ - $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 된 것이 바람직하다. 열팽창 계수가 이 하한치보다 작아지면 유약층에 균열이나 유약 날림 등의 결함이 생기기 쉬워지는 경우가 있다. 한편 열팽창 계수가 이 하한치보다 커지게 되면 유약층에 관입(크레이징) 등의 결함이 생기기 쉬워진다. 또한 상기 열팽창 계수는 더욱 바람직하게는  $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ~  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 되어 있는 것이 좋다.

유약층의 열팽창 계수는 유약층과 대략 동일 조성이 되도록 원료를 배합·용융하여 얻은 가라스질의 유약 벌크체로부터 시료를 잘라내고, 이를 이용하여 공자한 디라토메터법(dilatometer) 등에 의해 측정한 값에 의해 추정할 수 있다. 또 절연체상의 유약층의 열팽창 계수는 예를들면 레이저 간섭계나 원자간 힘 현미경(interatomic force microscope) 등을 이용하여 측정하는 것이 가능하게 된다.

절연체에는 축선방향 중간위치에 있어 그 외주면에 돌출부를 형성해 둘 수 있다. 그리고 축선방향에 있어 상기 중심전극의 선단을 향하는 측을 앞쪽으로 하고, 돌출부에 대해 뒤쪽에 인접하는 절연체 본체부의 기단부 외주면을 원통면 모양으로 형성할 수 있다. 자동차 엔진 등에서는 고무캡을 이용하여 스파크 플러그를 엔진전장계에 부착하는 방식이 일반적으로 널리 채용되지만 내플래시 오버성을 항상시키기 위해서는 절연체와 고무캡 내면과의 밀착성이 중요하다. 그래서 유약층은 상기 본체부의 기단부 외주면에서 JIS: 80601에 규정된 방법에 따라 측정한 유약층의 표면거친침곡선에 있어서 그 최대높이가 7μm이하의 평활한 것으로 된 것이 바람직하다.

또 본 발명자들이 예의 검토한 바 봉규산 가라스개 또는 알칼리 봉규산 가라스개의 무연유약에 있어서는 평활한 유소면을 얻는 데다 유약층의 막두께 조정이 중요한 것을 알았다. 그리고 상기 절연체 본체부의 기단부 외주면은 특히 고무캡과의 밀착성이 요구되므로 막두께 조정을 적절히 행하지 않으면 양 플래시 오버성을 충분히 확보할 수 없는 것이 판명되었다. 그래서 상기 조성의 무연 유약층을 갖는 절연체에 있어서, 본체부의 기단부 외주면을 피복하는 유약층의 막두께를 7~50μm의 범위내에서 조정하는 것이 바람직하다. 이에 따라 유약층의 절연성을 저하시키지 않고 유소면과 고무캡과의 밀착성이 높아지며 나아가서는 내플래시 오버성을 항상시킬 수 있다.

절연체의 이 부위에서의 유약층의 두께가 7μm만이 되면 상기 조성의 무연유약에서는 균일하고 평활한 유소면을 형성하는 것이 곤란하고, 유소면과 고무캡과의 밀착성이 손상되어 내플래시 오버성이 불충분하게 된다. 또 유약층의 두께가 50μm를 넘으면 통전 단면적이 증가하고, 상기 조성의 무연유약에서는 절연성의 확보가 곤란하게 되므로 마찬가지로 내플래시 오버성 저하에 이어지는 경우가 있다.

유약층의 두께를 균일화하고, 과도하게(또는 국소적으로) 두꺼운 유약층이 형성되는 것을 억제하기 위해서는 상술과 같이 Ti,Zr 또는 Hf의 첨가를 행하는 것이 유효하다.

다음에 상기 본 발명의 스파크 플러그는 다음과 같은 제조방법에 의해 제조할 수 있다. 즉 이 방법은 유약의 각 성분원이 되는 성분원분말을 소기의 조성이 얻어지도록 배합하여 혼합 후 그 혼합물을 1000~1500°C로 가열하여 용융시키고, 그 용융물을 급냉·가라스화하여 분쇄한 유약분말을 조제하는 유약분말 조제공정과,

그 유약분말을 절연체의 표면에 퇴적시켜 유약분말 퇴적층을 형성하는 유약분말 퇴적공정과,

그 절연체를 가열함으로써 유약분말 퇴적층을 절연체 표면에 소성하여 유약층이 되는 유소공정을 포함한다.

또한 각 성분의 성분원 분말로서는 그것들 성분의 산화물(복합산화물이라도 좋다)과 수산화물, 탄산염, 염화물, 유산염, 초산염, 안산염 등의 각종 무기계 재료 분말을 사용할 수 있다. 이를 무기계 재료분말은 모두 가열·용융에 의해 산화물로 전환할 수 것을 사용할 필요가 있다. 또 급냉은 용융물을 물안에 던지는 방법 외에, 용융물을 냉각률 표면에 분사하여 플레이크(flake)모양의 급냉 응고물을 얻는 방법도 채용할 수 있다.

유약분말은 물 또는 음매안에 분산시킴으로써 유약 슬러리로서 사용가능하고, 예를들면 유약슬러리를 절연체 표면에 도포하여 건조하는 것으로 유약분말 퇴적층을 이 유약슬러리의 도포층으로서 형성할 수 있다. 또한 유약슬러리를 절연체 표면에 도포하는 방법으로서는 유약슬러리를 분무노즐로부터 절연체 표면에 분무하는 방법을 이용하면 균일한 두께의 유약분말 퇴적층을 간단하게 형성할 수 있고 그 도포두께의 조정도

용이하다.

유약슬러리에는 형성한 유약분말 퇴적층의 형성유지력을 높이는 목적으로 적정량의 점토광물이나 유기바인더를 배합할 수 있다. 점토광물은 함수알루미노 규산염을 주체로 구성되는 것을 사용할 수 있고, 예를들면 알로페인, 이모고라이트, 히신게라이트, 스메크타이트, 카오리나이트, 할로이사이트(halloysite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 일라이트, 베미큐라이트, 도로마이트 등(또는 그것들의 합성물)의 한 종류 또는 2종류 이상을 주체로 하는 것을 사용할 수 있다. 또 함유되는 산화물계 성분의 관점에 있어서는  $\text{SiO}_2$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 가하고,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{K}_2\text{O}$ 등의 한 종류 또는 2종류 이상을 주로 함유하는 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 스파크 플러그는 절연체의 축방향으로 형성된 관통공에 대해 그 한쪽의 단부족에 단자금구가 고정되고, 마찬가지로 다른 쪽의 단부족에 중심전극이 고정됨과 동시에 이 관통공안에 있어서 단자금구와 중심전극 사이에 그들을 전기적으로 접합하기 위한 주로 가라스와 도전성 재료와의 혼합물로 이루어지는 소결도전재료부(예를들면 도전성 가라스 씨일층이나 저항체)가 형성되는 것으로 구성할 수 있다. 이를 제조할 경우, 다음과 같은 공정을 포함하는 방법을 채용할 수 있다.

· 조립체 제조공정 : 절연체의 관통공에 대해 그 한쪽의 단부족에 단자금구가 배치되고, 마찬가지로 다른 쪽의 단부족에 중심전극이 배치됨과 동시에 이 관통공안에 있어서 단자금구와 중심전극 사이에 가라스 분말과 도전성 재료분말을 주체로 하는 소결도전재료 원료분말의 충전층을 형성한 조립체를 제조한다.

· 유소(軸燒)공정 : 절연체의 표면에 유약분말 퇴적층을 형성한 상태의 조립체를 800~950°C의 온도범위로 가열하고, 유약분말 퇴적층을 절연체 표면에 소성하여 유약층으로 하는 공정과, 충전층 안의 가라스 분말을 연화시키는 공정을 동시에 행한다.

· 프레스 공정 : 그 가열된 조립체에 있어서, 관통공안에서 중심전극과 단자금구를 상대적으로 접근시킴으로써 충전층을 그 중심전극과 단자금구 사이에서 프레스하여 소결도전재료부를 이룬다.

이 경우 소결도전재료부에 의해 단자금구와 중심전극이 전기적으로 접합됨과 동시에 절연체 관통공의 내면과 그것을 단자금구 및 중심전극 사이가 통착(씨일)된다. 따라서 상기 유소공정이 가라스 씨일공정을 형성하게 된다. 이 방법에서는 가라스 씨일공정과 유소공정이 동시에 행해지므로 효율적이다. 또 상술한 유약을 이용하기 때문에 유소온도를 800~950°C로 낮게 할 수 있기 때문에 중심전극이나 단자금구의 산화에 의한 제조불량이 발생하기 어려우며, 스파크 플러그의 제품생산성이 향상된다. 단 유소공정을 먼저 행해 두고 그 후 가라스 씨일공정을 행하도록 할 수도 있다.

유약층의 팽창연화점은 예를들면 520~700°C의 범위로 조정하는 것이 좋다. 팽창연화점이 700°C를 넘으면 가라스 씨일공정에 유소공정을 겸용시킬 경우에 950°C 이상의 유소온도가 필요하게 되고, 중심전극이나 단자금구의 산화가 진행되기 쉬워진다. 한편 팽창연화점이 520°C미만이 되면 유소온도도 800°C 미만의 저온으로 설정될 필요가 있다. 이 경우 양호한 가라스 씨일상태가 얻어지도록 소결도전재료부에 사용하는 가라스도 낮은 것을 사용해야만 한다. 그 결과 원형의 스파크 플러그가 비교적 고온의 환경하에서 장시간 사용된 경우 소결도전재료부 안의 가라스가 변질되기 쉽기 때문에 예를들면 소결도전재료부가 저항체를 포함하는 경우에는 그 부하수명 특성 등의 성능의 열화에 이어지는 경우가 있다. 또한 유약층의 팽창연화점을 바람직하게는 520~620°C의 범위로 조정하는 것이 좋다.

또한 유약층의 팽창연화점은 예를들면 유약층을 절연체로부터 박리하여 가열하면서 시자열분석을 행하고, 팽창연화점을 나타내는 최초의 흡열피크의 다음에 나타나는 피크(즉 제 2번째에 발생하는 흡열피크)의 온도로써 이 팽창연화점으로 한다. 또 절연체 표면에 형성된 유약층의 팽창연화점에 대해서는 유약층안의 각 성분의 함유량을 각각 분석하여 산화를 환산한 조성을 산출하고, 이 조성과 거의 같아지도록 각 피산화원소성분의 산화물 원료를 배합·용해후, 금屬하여 가라스 시료를 얻으며, 그 가라스 시료의 팽창연화점을 갖고 이 형성된 유약층의 팽창연화점을 추정할 수도 있다.

다음 본 발명의 실시예를 도면에 도시하는 몇가지 실시예를 참조하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 제 1구성에 관한 스파크 플러그의 일 실시예를 도시한다. 이 스파크 플러그(100)는 통모양의 주체금구(1), 선단부(21)가 둘출하도록 그 주체금구(1)의 내측으로 끼워넣어진 절연체(2), 선단에 형성된 발화부(31)를 둘출시킨 상태에서 절연체(2)의 내측에 배치된 중심전극(3)과 주체금구(1)에 일단이 용접 등에 의해 결합됨과 동시에 타단측이 옆쪽에 되구부려져 그 측면이 중심전극(3)의 선단부와 대향하도록 배치된 접지전극(4) 등을 구비하고 있다. 또 접지전극(4)에는 상기 발화부(31)에 대향하는 발화부(32)가 형성되고, 그것들 발화부(31)와, 대향하는 발화부(32) 사이의 간극이 불꽃방전 겹(g)이 된다.

주체금구(1)는 저탄소강 등의 금속에 의해 원통모양으로 형성되고, 스파크 플러그(100)의 하우징을 구성함과 동시에 그 외주면에는 플러그(100)를 도시하지 않은 엔진 블록에 부착하기 위한 나사부(7)가 형성된다. 또한 1e는 주체금구(1)를 부착할 때 스패너나 렌치 등의 공구를 결합시키는 공구결합부이며, 육각모양의 축단면 형상을 갖고 있다.

또 절연체(2)의 축방향에는 관통공(6)이 형성되고, 그 한쪽의 단부족에 단자금구(13)가 고정되며, 마찬가지로 다른 쪽의 단부족에 중심전극(3)이 고정된다. 또 이 관통공(6)안에 있어서 단자금구(13)와 중심전극(3) 사이에 저항체(15)가 배치된다. 이 저항체(15)의 양 단부는 도전성 가라스 씨일층(16)(17)을 통해 중심전극(3)과 단자금구(13)에 각각 전기적으로 접속된다. 이를 저항체(15)와 도전성 가라스 씨일층(16)(17)이 소결도전 재료부를 구성하고 있다. 또한 저항체(15)는 가라스 분말과 도전재료 분말(및 필요에 따라 가라스 이외의 세라믹 분말)과의 혼합분말을 원료로 하고, 후술한 가라스 씨일공정에 있어서 이를 가열·프레스함으로써 얻어지는 저항체 조성물을 구성된다. 또한 저항체(15)를 생략하여 한층의 도전성 가라스 씨일층에 의해 단자금구(13)와 중심전극(3)을 일체화한 구성을 해도 좋다.

절연체(2)는 내부에 자신의 축방향을 따라 중심전극(3)을 끼워넣기 위한 관통공(6)을 갖고, 전체가 다음의 절연재료에 의해 구성된다. 즉 이 절연재료는 알루미나 주체로 구성되고, AI성분을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 환산한 값으로 85~98mol%(바람직하게는 90~98mol%)함유하는 알루미나계 세라믹 소결체로 구성된다.

A이외의 성분의 구체적인 조성으로서는 다음과 같은 것을 예시할 수 있다.

Si성분 : SiO<sub>2</sub>환산값으로 1.50~5.00mol%;

Ca성분 : CaO환산값으로 1.20~4.00mol%;

Mg성분 : MgO환산값으로 0.05~0.17mol%;

Ba성분 : BaO환산값으로 0.15~0.50mol%;

B성분 : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>환산값으로 0.15~0.50mol%;

절연체(2)의 축방향 중간에는 둘레방향 바깥쪽으로 돌출하는 돌출부(2e)가 예를들면 플랜지모양으로 형성된다. 그리고 절연체(2)에는 중심전극(3)(도 1)의 선단을 향하는 측을 앞쪽으로 하고, 이 돌출부(2e)보다도 뒤쪽이 이 보다도 가는 지름으로 형성된 본체부(2b)가 된다. 한편 돌출부(2e)의 앞쪽에는 이 보다도 가는 지름의 제 1축부(2g)와, 그 제 1축부(2g)보다도 더욱 가는 지름의 제 2축부(2i)가 이 순서로 형성된다. 또 제 1축부(2g)의 외주면은 대략 원통모양이 되고, 제 2축부(2i)의 외주면은 선단을 향하는 만큼 지름이 줄어드는 대략 원추면 모양으로 되어있다.

한편 중심전극(3)의 축단면 지름은 저항체(15)의 축단면 지름보다도 작게 설정된다. 그리고 절연체(2)의 관통공(6)은 중심전극(3)을 삽통시키는 대략 원통모양의 제 1부분(6a)과, 그 제 1부분(6a)의 뒤쪽(도면 위쪽)에 있어 이보다도 대경으로 형성되는 대략 원통모양의 제 2부분(6b)을 갖는다. 단자금구(13)와 저항체(15)는 제 2부분(6b)안에 수용되고, 중심전극(3)은 제 1부분(6a)내에 삽통된다. 중심전극(3)의 후단부에는 그 외 주면에서 바깥쪽으로 돌출하여 전극고정용 볼록부(3c)가 형성된다. 그리고 상기 관통공(6)의 제 1부분(6a)과 제 2부분(6b)은 도 3(a)의 제 1축부(2g)안에 있어 서로 접속하고 있고 그 접속위치에는 중심전극(3)의 전극고정용 볼록부(3c)를 받기 위한 볼록부 받이면(6c)이 테이퍼면 또는 라운드면 모양으로 형성된다.

또 제 1축부(2g)와 제 2축부(2i)의 접속부(2h)의 외주면은 단이 있는 면이 되며, 이것이 주체금구(1)의 내면에 형성된 주체금구축 결합부로서의 볼록조부(1c)와 경모양의 판파킹(68)을 통해 결합함으로써 축방향의 탈락방지가 행해진다. 한편 주체금구(1)의 뒤쪽 개구부 내면과, 절연체(2)의 외면 사이에는 플랜지모양의 돌출부(2e)의 뒤쪽 주면과 결합하는 경모양의 선파킹(62)이 배치되고, 그 더욱 뒤쪽에는 탈크(talc) 등의 충전층(61)을 통해 경모양의 선파킹(60)이 배치된다. 그리고 절연체(2)를 주체금구(1)를 향해 앞쪽으로 밀어넣고, 그 상태에서 주체금구(1)의 개구연을 페킹(60)을 향해 내측으로 눌려짐으로써 가압밀봉부(1d)가 형성되고, 주체금구(1)가 절연체(2)에 대해 고정된다.

도 3(a) 및 도 3(b)는 절연체(2)의 몇가지 예를 도시하는 것이다. 그 각 부의 치수를 다음에 예시한다.

· 전 길이 L1 : 30~75mm.

· 제 1축부(2g)의 길이 L2 : 0~30mm(단, 돌출부(2e)와의 접속부(2f)를 포함하지 않고 제 2축부(2i)와의 접속부(2h)를 포함함).

· 제 2축부(2i)의 길이 L3 : 2~27mm.

· 본체부(2b)의 외경 D1 : 9~13mm.

· 돌출부(2e)의 외경 D2 : 11~16mm.

· 제 1축부(2g)의 외경 D3 : 5~11mm.

· 제 2축부(2i)의 기단부 외경 D4 : 3~8mm.

· 제 2축부(2i)의 선단부 외경 D5(단 선단면 외주연에 라운드 내지 모따기가 실시되는 경우는 중심전극(0)을 포함하는 단면에 있어서 이 라운드부 내지 모따기부의 기단위치에서의 외경을 가리킴) : 2.5~7mm.

· 관통공(6)의 제 2부분(6b)의 내경 D6 : 2~5mm.

· 관통공(6)의 제 1부분(6a)의 내경 D7 : 1~3.5mm.

· 제 1축부(2g)의 두께 t1 : 0.5~4.5mm.

· 제 2축부(2i)의 기단부 두께 t2(중심축선 0와 직교하는 방향에서의 값) : 0.3~3.5mm.

· 제 2축부(2i)의 선단부 두께 t3(중심전극 0와 직교하는 방향에서의 값; 단 선단면 외주연에 라운드 내지 모따기가 실시되는 경우는 중심전극(0)을 포함하는 단면에 있어서 이 라운드부 내지 모따기부의 기단위치에서의 두께를 가리킴) : 0.2~3mm.

· 제 2축부(2i)의 평균두께 tA((t2+t3)/2) : 0.25~3.25mm.

또 도 1에 있어서 절연체(2)의 주체금구(1)의 뒤쪽으로 돌출하는 부분(2k)의 길이(LQ)는 23~27mm(예를들면 25mm정도)이다.

또한 도 3(a)에 도시하는 절연체(2)에서의 상기 각 부 치수는 예를들면 다음과 같다 : L1 = 약 60mm, L2 = 약 10mm, L3 = 약 14mm, D1 = 약 11mm, D2 = 약 13mm, D3 = 약 7.3mm, D4 = 5.3mm, D5 = 4.3mm, D6 = 3.9mm, D7 = 2.6mm, t1 = 3.3mm, t2 = 1.4mm, t3 = 0.9mm, tA = 1.15mm.

또 도 3(b)에 도시하는 절연체(2)는 제 1축부(2g) 및 제 2축부(2i)가 각각 도 3(a)에 도시하는 것과 비교하여 약간 큰 외경을 갖고 있다. 각 부의 치수는 예를들면 다음과 같다: L1 = 약 60mm, L2 = 약 10mm, L3 = 약 14mm, D1 = 약 11mm, D2 = 약 13mm, D3 = 약 9.2mm, D4 = 6.9mm, D5 = 5.1mm, D6 = 3.9mm, D7 = 2.7mm, t1 = 3.3mm, t2 = 2.1mm, t3 = 1.2mm, tA = 1.65mm.

다음에 도 2와 같이 절연체(2)의 표면, 구체적으로는 본체부(2b)의 외주면에 유약층(2d)이 형성된다. 유약층(2d)의 형성 두께는 7~150 $\mu$ m, 바람직하게는 10~50 $\mu$ m가 된다. 또한 도 1과 같이 본체부(2b)에 형성된 유약층(2d)은 그 측방향 외쪽이 주체금구(1)의 내측에 소정길이 들어가는 형태로 형성되는 한편 뒤쪽은 본체부(2b)의 후단 태우리 위치까지 뻗어 있다.

다음 유약층(2d)은 과제를 해결하기 위한 수단 및 작용·효과의 관계에 설명한 조성을 갖는 것이다. 각 성분의 조성 범위의 임계적 의미에 대해서는 미리 상세하게 설명했기 때문에 여기서는 반복하지 않는다. 또 절연체 본체부(2b)의 기단부(주체금구(1)로부터 뒤쪽으로 둘출하는 부분의 원통모양의 외주면을 나타내는 부분) 외주면에서의 유약층(2d)의 두께(평균치)는 7~50 $\mu$ m이다.

도 1로 되돌아가 접지전극(4) 및 중심전극(3)의 본체부(3a)는 Ni 합금 등으로 구성된다. 또 중심전극(3)의 본체부(3a)의 내부에는 방열축관을 위해 Cu 또는 Cu합금등으로 구성된 심재(3b)가 매설된다. 한편 상기 발화부(31) 및 대향하는 발화부(32)는 Ir, Pt 및 Rh의 한 종류 또는 2종류 이상을 주성분으로 하는 귀금속 합금을 주체로 구성된다. 중심전극(3)의 본체부(3a)는 선단족이 죽경(緒經)암과 동시에 그 선단면이 평탄하게 구성되고, 여기에 상기 발화부를 구성하는 합금조성으로 이루어지는 원판모양의 침을 서로 겹치게 하며 또한 그 접합면 외연부를 따라 레이저 용접, 전자빔용접, 저항용접 등에 의해 용접부를 형성하여 이를 고착함으로써 발화부(31)가 형성된다. 또 대향하는 발화부(32)는 발화부(31)에 대응하는 위치에 있어서 접지전극(4)에 침을 위치 및 끌어하고, 그 접합면 외연부를 따라 마찬가지로 용접부를 형성하여 이를 고착함으로써 형성된다. 또한 이를 침은 각 합금성분을 배합·용해함으로써 얻어지는 용해재 또는 합금분말 또는 소정비율로 배합된 금속단체 성분분말을 성형·소결함으로써 얻어지는 소결재에 의해 구성할 수 있다. 또한 발화부(31) 및 대향하는 발화부(32)는 최소한 한쪽을 생략하는 구성으로 해도 좋다.

상기 스파크 플러그(100)는 예를 들면 다음과 같은 방법으로 제조된다. 우선 절연체(2)이지만 이는 원료분말로서 알루미나 분말과, Si성분, Ca성분, Mg성분, Ba성분 및 B성분의 각 성분원 분말을, 소성후에 산화물 환산으로 상술한 조성이 되는 소정의 비율로 배합하고, 소정량의 결합제(예를 들면 PVA)와 물과 침가·혼합하여 성형용 바탕슬러리를 만든다. 또한 각 성분원 분말은 예를 들면 Si성분과 SiO<sub>2</sub>분말, Ca성분은 CaCO<sub>3</sub>분말, Mg성분은 MgO분말, Ba성분이 BaCO<sub>3</sub> 또는 BaSO<sub>4</sub>, B성분이 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>분말의 모양으로 배합할 수 있다. 또한 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>는 용접의 모양으로 배합해도 좋다.

성형용 바탕슬러리는 스프레이 드라이법 등에 의해 분무건조되어 성형용 바탕조립물이 된다. 그리고 성형용 바탕조립물을 래버 프레스 성형함으로써 절연체의 원형이 되는 프레스 성형체를 만든다. 성형체는 또한 외연족을 그라인더 절삭 등에 의해 가공하고, 도 1의 절연체(2)에 대응한 외형형상으로 마감되며, 이어서 온도 1400~1600°C으로 소성되어 절연체(2)가 된다.

한편 유약슬러리의 조제를 다음과 같이 하여 행한다.

우선 Si, B, Zn, Ba, 알칼리 금속성분(Na, K, Li), 유동개선성분 등의 각 성분원이 되는 성분원 분말을, 소정의 조성이 얻어지도록 배합하여 혼합한다. 또 F성분은 예를 들면 불화규소 고분자 또는 불화그라파이트의 모양으로 첨가한다. 이어서 그 혼합물을 1000~1500°C로 가열하여 용접시키고, 그 용융물을 물안에 넣어 금속·가라스화하며, 또한 분쇄함으로써 유약분말을 만든다. 그리고 이 유약분말에 카오린, 점토광물과 유기바인더를 적당량 배합하고 또한 물을 가해 혼합함으로써 유약슬러리를 얻는다.

그리고 이 유약슬러리를 분무노즐로부터 절연체의 필요한 표면에 분무·도포함으로써 유약분말 퇴적층으로서의 유약슬러리 도포층을 형성하고 이를 건조한다.

다음에 이 유약슬러리 도포층을 형성한 절연체(2)로의 . 중심전극(3)과 단자금구(13)와의 부착 및 저항체(15)와 도전성 가라스 씨일층(16)(17)과의 형성공정의 개략은 다음과 같다. 우선 절연체(2)의 관통공(6)에 대해 그 제 1부분(6a)에 중심전극(3)을 삽입한 후 도전성 가라스 분말을 충전한다. 그리고 관통공(6) 안에 누르는 봉을 삽입하여 충전한 분말을 예비 압축하고, 제 1도전성 가라스 분말층을 형성한다. 이어서 저항체 조성물의 원료분말을 충전하여 마찬가지로 예비 압축하고 또한 도전성 가라스 분말을 충전하여 예비 압축을 행함으로써 중심전극(3)족(하족)에서 관통공(6)안에는 제 1도전성 가라스 분말층, 저항체 조성물 분말층 및 제 2도전성 가라스 분말층이 적층된 상태가 된다.

그리고 관통공에 단자금구를 위쪽에서 배치한 조립체를 형성한다. 이 상태에서 가열로에 삽입하여 가라스 팽창연화점 이상인 800~950°C의 소정온도로 가열하고, 그 후 단자금구(13)를 관통공(6)안으로 중심전극(3)과 반대쪽에서 축방향으로 압입하여 적층상태의 각 층을 축방향으로 프레스한다. 이에 따라 각 층은 압축·소결되어 각각 도 1에 도시하는 도전성 가라스 씨일층(16), 저항체(15) 및 도전성 가라스 씨일층(17)이 된다(이상 가라스 씨일공정).

여기서 유약슬러리 도포층에 포함되는 유약분말의 팽창연화점을 600~700°C로 해 두면 유약슬러리 도포층을 상기 가라스 씨일공정에서의 가열에 의해 동시에 유소하여 유약층(2d)으로 할 수 있다. 또 가리스 씨일공정의 가열온도로서 800~950°C의 비교적 낮은 온도를 채용하는 것으로 중심전극(3)이나 단자금구(13)의 표면으로의 산화도 일어나기 어려워진다.

또한 가열로(유소로도 겸함)로서 버너식의 가스로를 이용하면 가열분위기에는 연소생성물인 수증기가 비교적 많이 포함된다. 이 때 유약조성으로서 B성분의 함유량을 40mol%이하로 의제한 것을 사용함으로써 그와 같은 수증기가 많이 존재하는 분위기 하에 있어서도 유소시의 유동성이 확보가능하며 또한 평활로 균질이며 절연성도 양호한 유약층 형성이 가능하게 된다. 또한 유소공정을 가라스 씨일공정에 앞서 미리 행해 두는 것도 가능하다.

이렇게 하여 가라스 씨일공정이 완료한 조립체에는 주체금구(1)나 접지전극(4) 등이 조립되어 도 1과 같이 스파크 플러그(100)가 완성된다. 스파크 플러그(100)는 그 나사부(7)에 있어 엔진 블록에 부착되고, 연소실에 공급되는 혼합기로의 착화원으로서 사용된다. 여기서 스파크 플러그(100)로의 고압케이블 또는 이그니션 코일의 장착은 도 1에 가상선으로 도시하는 것과 같이 절연체(2)의 본체부(2b)의 외주면을 피복하는 고무캡(예를 들면 실리콘 고무 등으로 구성됨) RC를 이용하여 행해진다. 이 고무캡 RC의 구멍 지름은 본체

부(2b)의 외경 D1(도 3)보다도 0.5~1.0mm정도 작은 것이 사용된다. 본체부(2b)는 구멍을 탄성적으로 확경 하면서 그 기단부까지 피복되도록 여기에 밀려들어간다. 그 결과 고무캡 RC는 구멍 내면에 있어서 본체부(2b)의 기단부 외주면에 밀착하고 플래시오버 등을 방지하기 위한 절연피복으로서 기능한다.

또한 본 발명의 스파크 플리그는 도 1에 도시하는 타입의 것에 한정되지 않고 예를들면 접지전극의 선단을 중심전극의 측면과 대향시켜 그것들 사이에 불꽃캡을 형성한 것이라도 좋다. 또 스파크 플리그를 절연체의 선단부를 중심전극의 측면과 접지전극의 선단면 사이에 진입시킨 세미(semi) 연면(沿面) 방전형 스파크 플리그로서 구성해도 좋다.

#### (실시예)

본 발명의 효과를 확인하기 위해 다음의 실험을 행하였다.

#### (실험에 1)

절연체(2)를 다음과 같이 하여 제작했다. 우선 원료분말로서 알루미나 분말(알루미나 95mol%, Na함유량 ( $\text{Na}_2\text{O}$  환산치) 0.1mol%, 평균입자지름 3.0 $\mu\text{m}$ )에 대해  $\text{SiO}_2$ (순도 99.5%, 평균입자 지름 1.5 $\mu\text{m}$ ),  $\text{CaCO}_3$ (순도 99.9%, 평균입자지름 2.0 $\mu\text{m}$ ),  $\text{MgO}$ (순도 99.5%, 평균입자지름 2 $\mu\text{m}$ ),  $\text{BaCO}_3$ (순도 99.5%, 평균입자지름 1.5 $\mu\text{m}$ ),  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (순도 99.0%, 평균입자지름 1.5 $\mu\text{m}$ ),  $\text{ZnO}$ (순도 99.5%, 평균입자지름 2.0 $\mu\text{m}$ )을 소정 비율로 배합함과 동시에 이 배합한 분말총량을 100질량부로 하고, 친수성 바인더로서의 PVA를 3질량부와, 물 103질량부를 가하여 습식혼합함으로써 성형용 바탕 슬러리를 제작했다.

이어서 이를 조성의 다른 슬러리를 각각 스프레이 드라이법에 의해 건조하고, 구상의 성형용 바탕 조립물을 조제했다. 또한 조립물은 체에 의해 입자지름 50~100 $\mu\text{m}$ 로 입자를 조정하고 있다. 그리고 이 조립물을 공진한 래버 프레스법에 의해 압력 50MPa로 성형하고, 그 성형체의 외주면에 그라인더 연삭을 실시하여 소정의 절연체 형상으로 가공함과 동시에 온도 1550°C로 소성함으로써 절연체(2)를 얻었다. 또한 형광 X선 분석에 의해 절연체(2)는 하기의 조성을 갖고 있는 것을 알았다.

Al성분 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 환산값으로 94.9mol%;

Si성분 :  $\text{SiO}_2$ 환산값으로 2.4mol%;

Ca성분 :  $\text{CaO}$ 환산값으로 1.9mol%;

Mg성분 :  $\text{MgO}$ 환산값으로 0.1mol%;

Ba성분 :  $\text{BaO}$ 환산값으로 0.4mol%;

B성분 :  $\text{B}_2\text{O}_3$ 환산값으로 0.3mol%;

또 도 3(a)을 원용하여 도시하는 절연체(2)의 각 부 치수는 다음과 같다. :  $L1 =$  약 60mm,  $L2 =$  약 8mm,  $L3 =$  약 14mm,  $D1 =$  약 10mm,  $D2 =$  약 13mm,  $D3 =$  약 7mm,  $D4 = 5.5\text{mm}$ ,  $D5 = 4.5\text{mm}$ ,  $D6 = 4\text{mm}$ ,  $D7 = 2.6\text{mm}$ ,  $t1 = 1.5\text{mm}$ ,  $t2 = 1.45\text{mm}$ ,  $t3 = 1.25\text{mm}$ ,  $tA = 1.35\text{mm}$ . 또한 도 1을 원용하여 도시하면 절연체(2)의 주체금구(1)의 뒤쪽으로 돌출하는 부분(2k)의 길이 LQ는 25mm이다.

다음에 유약슬러리를 다음과 같이 조제했다. 우선 원료로서  $\text{SiO}_2$ (순도 99.5%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.5%),  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 분말(순도 98.5%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 분말(순도 99.5%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{BaSO}_4$ 분말(순도 99.5%),  $\text{SrCO}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{ZnO}$ 분말(순도 99.5%),  $\text{MoO}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{WO}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ 분말(순도 99%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 분말(순도 99%),  $\text{MnO}_2$ 분말(순도 99%),  $\text{CaO}$ 분말(순도 99.5%),  $\text{ZrO}_2$ 분말(순도 99.5%),  $\text{TiO}_2$ 분말(순도 99.5%),  $\text{MgO}$ 분말(순도 99.5%),  $\text{La}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.5%),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{CeO}_2$ 분말(순도 99%),  $\text{Pr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99%),  $\text{SnO}_2$ 분말(순도 99.5%),  $\text{P}_2\text{O}_5$ 분말(순도 99%),  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ (순도 99%),  $\text{CuO}$ 분말(순도 99%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.5%),  $\text{CaF}_2$ 분말(순도 98%),  $\text{LiF}$ 분말(순도 98%)을 각종 비율로 배합하고, 그 혼합물을 1000~1500°C로 가열하여 용융시켜 그 용융물을 물 안에 던져 금냉·가라스화하여 또한 알루미나재 포트릴에 의해 입자지름 50 $\mu\text{m}$ 이하로 분쇄함으로써 유약분말을 제작했다. 그리고 이 유약분말 100질량부에 대해 점토광물로서의 뉴질랜드 카오린을 3질량부 및 유기바인더로서의 PVA를 2질량부 배합하고, 또한 물을 100질량부 가하여 혼합함으로써 유약슬러리를 얻었다. 또한  $\text{F}_2$ 는 기본적으로는  $\text{CaF}_2$ 로 첨가하고 있지만 Ca의 전부를  $\text{CaF}_2$ 로 가열하여 설정조성치로 만족하지 않은 경우는 LiF의 첨가에 의해 보완하고 있다.

이 유약슬러리를 분무노즐로부터 절연체(2)의 표면에 분무후, 건조하여 유약슬러리 도포층을 형성했다. 또한 건조후의 유약의 도포두께는 100 $\mu\text{m}$ 정도이다. 이 절연체(2)를 이용하여 미리 설명한 방법에 의해 도 1과 같이 스파크 플리그(100)를 각종 작성했다. 단 나사부(7)의 외경은 14mm으로 했다. 또 저항체(15)의 원료분말로서는  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{BaO}$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 계 가라스,  $\text{ZrO}_2$ 분말, 카본 블랙분말,  $\text{TiO}_2$ 분말, 금속 Al분말을, 도전성 가라스 씨일층(16)(17)의 원료분말로서는  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ 계 가라스, Cu분말, Fe분말, Fe-B분말을 각각 이용하고, 가라스 씨일 시(時)의 가열온도 즉 유소온도는 900°C로 행했다.

한편 분쇄하지 않고 덩어리모양으로 응고시킨 유약시료도 제작했다. 또한 이 덩어리모양의 유약시료는 X선 회절에 의해 가라스화(비정질화)한 것임을 확인했다. 이를 이용하여 다음의 실험을 행했다.

①화학조성분석 : 형광 X선분석에 의한다. 각 시료의 분석값(산화물 환산한 값에 의한다)를 표 1 ~ 표 6에 나타내고 있다. 또한 절연체(2)의 표면에 형성된 유약층(2d)의 각 조성을 EPMA법에 의해 측정했지만

이 덩어리 모양 시료를 이용하여 측정한 분석치와 대략 일치하는 것을 확인할 수 있다.

② 열팽창계수 : 덩어리 모양 시료로부터 치수 5mm X 5mm X 10mm의 측정시료를 잘라내고, 공지한 디라토메터법(dilatometer)에 의해 20°C에서 350°C까지의 평균치로서 측정하고 있다. 또 절연체(2)로부터도 상기 치수의 측정시료를 잘라내어 마찬가지의 측정을 행한 바 그 값은  $73 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 였다.

③ 펌칭연화점 : 분말시료 50mg를 가열하면서 시자열분석을 행하고, 실온으로부터 측정개시하여 제 2번째의 흡열파크가 된 온도를 펌칭연화점으로서 측정했다.

## [회 1]

	1	2*	3*	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	42.0	44.0	49.0	42.0	41.0	33.0	40.0	40.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.5	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5	1.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0	31.0	31.0	34.0	31.0	23.0	30.0	30.0
Na <sub>2</sub> O		1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0
K <sub>2</sub> O	4.0		5.0	4.0		4.0	3.0	3.0
Li <sub>2</sub> O	3.0	6.0		2.0	4.0		2.0	2.0
BaO	4.5	4.5	4.5		4.5	3.0	5.0	5.0
SrO				4.5		2.0		
ZnO	8.0	8.0	5.5	8.0	9.0	9.0	9.0	9.0
MnO <sub>3</sub>					1.0		1.0	
FeO								1.0
WO <sub>3</sub>								
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
MnO <sub>2</sub>								
CaO	2.0		1.0			10.0	2.0	2.0
ZrO <sub>2</sub>					1.0		1.0	1.0
TiO <sub>2</sub>						1.5	1.5	
HfO <sub>2</sub>				1.5				1.5
MgO								
F <sub>2</sub>	4.0	4.0	0.5	0.5	3.0	9.0	2.0	2.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.0		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Px <sub>7</sub> O <sub>11</sub>								
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					4.0		1.0	0.5
SnO <sub>2</sub>								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
CuO								
CeO <sub>2</sub>								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

## [Fig 2]

	9	10	11	12	13	14	15	16
<chem>SiO2</chem>	40.0	38.0	39.0	39.0	40.0	40.0	40.0	40.0
<chem>Al2O3</chem>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<chem>B2O3</chem>	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
<chem>Na2O</chem>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>K2O</chem>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
<chem>Li2O</chem>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
<chem>BaO</chem>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
<chem>SrO</chem>								
<chem>ZnO</chem>	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
<chem>MoO3</chem>					1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>FeO</chem>								
<chem>WO3</chem>	1.0							
<chem>Ni3O4</chem>		1.0						
<chem>Co3O4</chem>			1.0					
<chem>MnO2</chem>				1.0				
<chem>CaO</chem>	2.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
<chem>ZrO2</chem>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>TiO2</chem>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<chem>HfO2</chem>								
<chem>MgO</chem>		2.0	2.0	2.0				
<chem>F2</chem>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
<chem>La2O3</chem>	0.5				1.0			
<chem>Y2O3</chem>						1.0		
<chem>Sc2O3</chem>							1.0	
<chem>Pr7O11</chem>								1.0
<chem>Sm2O3</chem>								
<chem>Eu2O3</chem>								
<chem>Gd2O3</chem>								
<chem>Tb2O3</chem>								
<chem>Dy2O3</chem>								
<chem>Ho2O3</chem>								
<chem>Er2O3</chem>								
<chem>Tm2O3</chem>								
<chem>Yb2O3</chem>								
<chem>Lu2O3</chem>								
<chem>Bi2O3</chem>	0.5	2.0	1.0	1.0				
<chem>SnO2</chem>								
<chem>P2O5</chem>								
<chem>Sb2O3</chem>								
<chem>CuO</chem>								
<chem>CeO2</chem>								
<chem>Cr2O3</chem>								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

## (II 3)

	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO <sub>2</sub>	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Na <sub>2</sub> O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K <sub>2</sub> O	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Li <sub>2</sub> O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO								
ZnO	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
MoO <sub>3</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
FeO								
WO <sub>3</sub>								
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
MnO <sub>2</sub>								
CaO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
HfO <sub>2</sub>								
MgO								
F <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Pr <sub>2</sub> O <sub>11</sub>								
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0							
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1.0						
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.0					
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1.0				
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1.0			
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1.0		
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							1.0	
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								1.0
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
SnO <sub>2</sub>								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
CuO								
CeO <sub>2</sub>								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

## [Fig. 4]

	25	26	27	28	29	30	31	32
$\text{SiO}_2$	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
$\text{B}_2\text{O}_3$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
$\text{Na}_2\text{O}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\text{K}_2\text{O}$	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
$\text{Li}_2\text{O}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{BaO}$	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
$\text{SrO}$								
$\text{ZnO}$	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
$\text{MoO}_3$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\text{FeO}$								
$\text{WO}_3$								
$\text{Ni}_3\text{O}_4$								
$\text{Co}_3\text{O}_4$								
$\text{MnO}_2$								
$\text{CaO}$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{ZrO}_2$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\text{TiO}_2$	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$\text{HfO}_2$								
$\text{MgO}$								
$\text{F}_2$	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
$\text{La}_2\text{O}_3$								
$\text{Y}_2\text{O}_3$								
$\text{Sc}_2\text{O}_3$								
$\text{Pr}_7\text{O}_{11}$								
$\text{Sm}_2\text{O}_3$								
$\text{Eu}_2\text{O}_3$								
$\text{Gd}_2\text{O}_3$								
$\text{Tb}_2\text{O}_3$								
$\text{Dy}_2\text{O}_3$								
$\text{Ho}_2\text{O}_3$								
$\text{Er}_2\text{O}_3$								
$\text{Tm}_2\text{O}_3$								
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1.0							
$\text{Lu}_2\text{O}_3$		1.0						
$\text{Bi}_2\text{O}_3$			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$\text{SnO}_2$				1.0				
$\text{P}_2\text{O}_5$					1.0			
$\text{Sb}_2\text{O}_5$						1.0		
$\text{CuO}$							1.0	
$\text{CeO}_2$								1.0
$\text{Cr}_2\text{O}_3$								1.0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

## [표 5]

	33*	34*	35*	36*	37*	38*	39*	40*
SiO <sub>2</sub>	28.0	61.0	49.0	31.0	43.0	35.0	42.0	35.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5	1.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0	21.0	18.0	51.0	35.0	22.0	35.0	28.0
Na <sub>2</sub> O	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K <sub>2</sub> O	3.0	3.0	3.0	3.5	4.5	4.0	4.5	4.0
Li <sub>2</sub> O	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
BaO	6.0	3.0	6.0	3.0	7.5	3.0		16.0
SrO			1.0					2.0
ZnO	9.0	5.0	9.0	5.0		26.5	8.0	3.0
MoO <sub>3</sub>	2.0	1.0	2.0					
FeO								
WO <sub>3</sub>								
Ni <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>								
MnO <sub>2</sub>								
CaO	2.0		2.0		2.0	2.0	2.0	2.0
ZrO <sub>2</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
TiO <sub>2</sub>	1.5		1.5		1.5		1.5	1.5
HfO <sub>2</sub>								
MgO								
P <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	0.5	2.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Pr <sub>2</sub> O <sub>11</sub>								
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0		1.0	1.0		1.0	1.0	1.0
SnO <sub>2</sub>								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
CuO								
CeO <sub>2</sub>								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

[표 6]

	41*	42*	43*	44*	45*	46
<chem>SiO2</chem>	45.0	37.0	54.0	55.0	32.0	37.0
<chem>Al2O3</chem>	1.5	1.0	1.5	1.5	0.5	1.5
<chem>B2O3</chem>	31.5	30.0	22.0	22.0	23.0	30.0
<chem>Na2O</chem>		4.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>K2O</chem>	1.0	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0
<chem>Li2O</chem>	0.5	7.0	2.0		3.0	2.0
<chem>BaO</chem>	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
<chem>SrO</chem>						
<chem>ZnO</chem>	8.0	8.0	7.0	7.0	9.0	9.0
<chem>MoO3</chem>			1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>FeO</chem>						
<chem>WO3</chem>						
<chem>Ni2O4</chem>						
<chem>Co3O4</chem>						
<chem>MnO2</chem>						
<chem>CaO</chem>	2.0	1.5	2.0	2.0	9.0	2.0
<chem>ZrO2</chem>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
<chem>TiO2</chem>	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<chem>HfO2</chem>						
<chem>MgO</chem>					0.5	
<chem>F2</chem>	2.0	2.0			11.0	1.0
<chem>La2O3</chem>						
<chem>X2O3</chem>						
<chem>Sc2O3</chem>						
<chem>Pr7O11</chem>						
<chem>Sm2O3</chem>						
<chem>Eu2O3</chem>						
<chem>Gd2O3</chem>						
<chem>Tb2O3</chem>						
<chem>Dy2O3</chem>						
<chem>Ho2O3</chem>						
<chem>Er2O3</chem>						
<chem>Tm2O3</chem>						
<chem>Yb2O3</chem>						
<chem>Lu2O3</chem>						
<chem>Bi2O3</chem>	1.0	1.0		1.0		6.0
<chem>SnO2</chem>						
<chem>P2O5</chem>						
<chem>Sb2O3</chem>						
<chem>CuO</chem>						
<chem>CeO2</chem>						
<chem>Cr2O3</chem>						
Total	100	100	100	100	100	100

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

또 각 스파크 플리그에 대해서는 500°C에서의 절연저항측정을 미리 설명한 방법에 의해 통전전압 1000V으로 행했다. 또 절연체(2)에 대한 유약층(2d)의 형성상태(외관)을 목시하여 관찰함과 동시에 절연체(2)의 기단부 외주면 위치에서의 유약층의 막두께를 단면의 SEM관찰에 의해 측정했다. 또한 유약층의 외관판정은 광택 및 투명도와 함께 이상이 없는 것을 우량(○), 허용범위내에는 있지만 약간 크림핑(crimping)이나 실루엣들이 인정되는 것을 암호(△)로 하고, 명확하게 이상이 인정되는 것은 란 내에 그 이상의 종별을 구체적으로 나타내고 있다. 이상의 결과를 표 7~표 11에 도시한다.

[표 7]

	1	2*	3*	4	5	6	7	8	9	10
R <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.57	0.57	0.07	0.07	0.50	1.50	0.33	0.42	0.33	0.33
ZnO/BaO	12.5	12.5	10.0	12.5	13.5	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CaO+MgO	3.5	1.5	2.5	0.5	1.5	10.5	3.5	3.5	3.5	4.5
K <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.6	0.0	0.7	0.6	0.0	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5
Li <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.4	0.9	0.0	0.3	0.7	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3
열용융 층수 X 10 <sup>6</sup>	6.90	6.20	7.10	6.70	6.30	6.80	6.60	6.60	6.60	6.65
전기저항률 Ω	550	520	600	565	510	500	550	555	550	540
500°C 접촉저항	1200MΩ	300	1500	1400	600	1600	1500	1500	1500	1600
외관	○	○	X (부적 합성)	○	○	○	○	○	○	
특기										

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

[표 8]

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\text{B}_2/\text{BaO}$	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$\text{ZnO}+\text{BaO}$	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$	4.5	4.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
$\text{K}_2\text{O}/\text{BaO}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$\text{Li}_2\text{O}/\text{BaO}$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
염류상 계수 X $10^{-6}$	6.65	6.65	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60
정착온화온도 500°C	550	550	555	555	555	555	555	555	555	555
결정온도 외부	1600	1600	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
내부	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
특기										

(조성단위 mol% : \*는 본 열명의 범위 외)

[Fig 9]

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$T_2/R_2O$	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
$ZnO/BaO$	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
$Al_2O_3+CaOH:MgO$	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
$K_2O/R_2O$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$Li_2O/R_2O$	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
열용융 계수 X $\times 10^{-6}$	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60
제작연혁:전 555	555	555	555	555	555	555	555	555	555	555
500°C 결연시작	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
외관	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
특기										

(조성비 mol% : 나노 발명의 브랜드)

[표 10]

	31	32	33*	34*	35*	36*	37*	38*	39*	40*
F <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O	0.33	0.33	0.33	0.36	0.33	0.15	0.13	0.29	0.07	0.29
ZnO+BaO	14.0	14.0	15.0	8.0	16.0	8.0	7.5	29.5	8.0	21.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CaO+MgO										
K <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6
Li <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
염광성 계수 X 10 <sup>-6</sup>	6.60	6.60	6.75	6.20	6.80	6.30	6.90	6.40	6.50	7.40
염광성 예상 적정 온도	550	550	490	630	615	495	600	505	595	505
500°C 질연체형	1500	1500	1000	1700	1600	1400	1700	600	1600	1700
위판	○	○	X (크립트) (A)	X (A)	X (A)	X (A)	X (B)	X (A)	X (A)	X (A)
탁기						내수성: 나쁨	내수성: 나쁨	내수성: 나쁨	내수성: 나쁨	내수성: 나쁨

A: 불충분한 유약용액

B: 실투

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

[표 11]

	41*	42*	43*	44*	45*	46
P <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O	1.33	0.15	0.00	0.00	1.57	0.17
ZnO/BaO	13.0	13.0	12.0	12.0	14.0	14.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CaO+MgO						
O	3.5	2.5	3.5	3.5	10.0	3.5
K <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.7	0.2	0.5	0.8	0.4	0.5
Li <sub>2</sub> O/R <sub>2</sub> O	0.3	0.5	0.3	0.0	0.4	0.3
열팽창계수 X	6.25	7.70	6.45	6.45	6.55	6.55
제작온도/화학적온도	620	500	600	590	510	490
500°C 절연체형	2000	150	1600	1600	1500	1400
외관	X (A)	O (A)	X (A)	X (B)	X (B)	△ (착색)
특기						

A: 불충분한 유약용체      B: 실패

(조성단위 mol% : \*는 본 발명의 범위 외)

### 발명의 효과

이상의 결과에 의하면 상기한 본 발명에 관한 유약조성을 선택함으로써 Pb를 거의 함유하지 않음에도 불구하고 비교적 저온에서 유소가 가능하며, 또 충분한 절연성능이 확보되는 것을 알았다. 또 유소면의 외관도 대체로 양호하다.

### (57) 청구의 범위

청구항 1

중심전극과,

주체금구와,

상기 중심전극과 주체금구 사이에 배치되는 알루미나계 세라믹으로 이루어지는 절연체를 배치한 스파크 플러그로서,

상기 절연체의 표면의 최소한 일부를 피복하는 형태로 산화물 주체의 유약층이 형성되고, 이 유약층은,

Pb성분의 함유량이 PbO환산으로 1mol%이하가 되고,

Si성분의 SiO<sub>2</sub>에 산화물 환산한 값으로 30~60mol%, B성분을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 산화물 환산한 값으로 20~50mol%, Zn성분을 ZnO로 산화물 환산한 값으로 0.5~25mol%, Ba 및 Sr성분을 BaO내지 SrO에 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~15mol%함유함과 동시에.

알칼리 금속성분으로서 Na는 Na<sub>2</sub>O, K는 K<sub>2</sub>O, Li는 Li<sub>2</sub>O에 산화물 환산한 값으로 K 및 Li를 필수로 하는 2종 이상을 합계 2~12mol%의 범위로 함유하며.

또한 F를 F<sub>2</sub>로 환산한 값으로 0.1~10mol%함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 2

중심전극과.

주체금구와.

상기 중심전극과 주체금구 사이에 배치되는 알루미나계 세라믹으로 이루어지는 절연체를 배치한 스파크 플러그로서.

상기 절연체의 표면의 최소한 일부를 피복하는 형태로 산화물 주체의 유약층이 형성되고, 이 유약층은.

Pb성분의 함유량이 PbO환산으로 1mol%이하가 되고,

Si성분을 SiO<sub>2</sub>에 산화물 환산한 값으로 30~60mol%, B성분을 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 산화물 환산한 값으로 20~40mol%, Zn성분을 ZnO에 산화물 환산한 값으로 0.5~25mol%, Ba 및 Sr성분을 BaO 내지 SrO에 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~15mol%함유함과 동시에.

알칼리 금속성분으로서 Na는 Na<sub>2</sub>O, K는 K<sub>2</sub>O, Li는 Li<sub>2</sub>O에 산화물 환산한 값으로 그것들의 1종류 또는 2종류 이상을 합계 2~12mol%의 범위로 함유하며.

F를 F<sub>2</sub>로 환산한 값으로 0.1~10mol%함유하고,

또한 Bi, Sb 및 희토류 원소 RE(단, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어지는 군에서 선택되는 것)에서 선택되는 한 종류 또는 2종류 이상을, Bi는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에, Sb는 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, RE는 Ce는 CeO<sub>2</sub>, Pr은 Pr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>, 그 외는 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.1~5mol%함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서.

상기 유약층은, Zn성분과, Ba 및 Sr성분은 Zn성분은 ZnO, Ba성분은 BaO, Sr성분은 SrO에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 7~25mol%가 되는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서.

상기 유약층은 알칼리 금속성분의 상기 산화물 환산한 합계 mol함유율을 NR(mol%)로 하고, F성분의 F<sub>2</sub>환산한 mol함유율을 NF로 하여 NF/NR이 0.07~1.5의 범위로 조정되는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서.

상기 유약층은 Mo, W, Ni, Co, Fe 및 Mn의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을, Mo는 MoO<sub>3</sub>, W는 WO<sub>3</sub>, Ni는 Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn은 MnO<sub>2</sub>에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~5mol%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서.

상기 유약층에는 Zr, Ti 및 Hf의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을 Zr은 ZrO<sub>2</sub>에, Ti는 TiO<sub>2</sub>에, Hf는 HfO<sub>2</sub>에 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~5mol%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서.

상기 유약층은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~5mol%의 Al성분,  $\text{CaO}$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~10mol%의 Ca성분, 및  $\text{MgO}$ 에 산화물 환산한 값으로 0.5~10mol%의 Mg성분의 1종류 또는 2종류 이상을 합계 0.5~15mol% 함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

청구항 8

제 1항에 있어서.

또한 유약층에는 Sn, P, Cu 및 Cr의 1종류 또는 2종류 이상의 성분을, Sn은  $\text{SnO}_2$ 로, P는  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로, Cu는  $\text{CuO}$ 로, Cr은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 각각 산화물 환산한 값으로 합계 0.5~5mol%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

청구항 9

제 1항에 있어서.

상기 스파크 플러그는 상기 절연체의 관통공안에 있어서 상기 중심전극과 일체로 또는 도전성 결합층을 사이에 두고 중심전극과 별도로 배치된 측모양의 단자금구부를 구비하고.

또한 이 스파크 플러그 전체를 약 500°C로 유지하고, 상기 절연체를 통해 단자금구부와 주체금구 사이에서 통전함으로써 측정되는 절연저항체가 400MΩ 이상인 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

청구항 10

제 1항에 있어서.

상기 절연체는 Al성분을  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 산화물 환산한 중량으로 85~98mol% 함유하는 알루미나계 절연재료로 구성되고,

상기 유약은 20~350°C의 온도범위에서의 상기 유약의 평균의 열팽창 계수는  $5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ~ $8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 스파크 플러그.

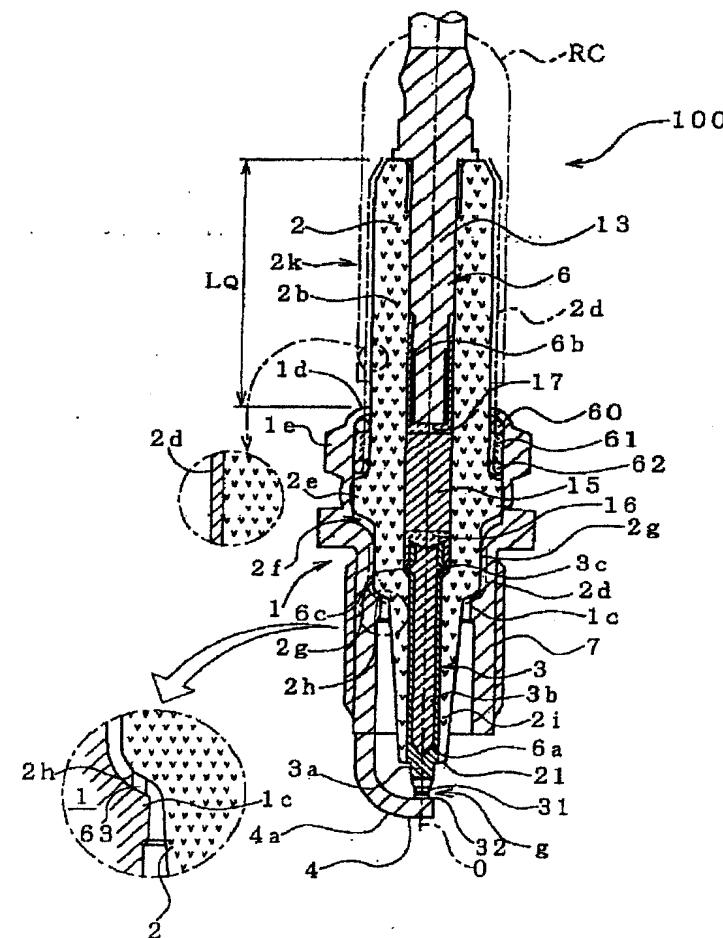
청구항 11

제 1항에 있어서.

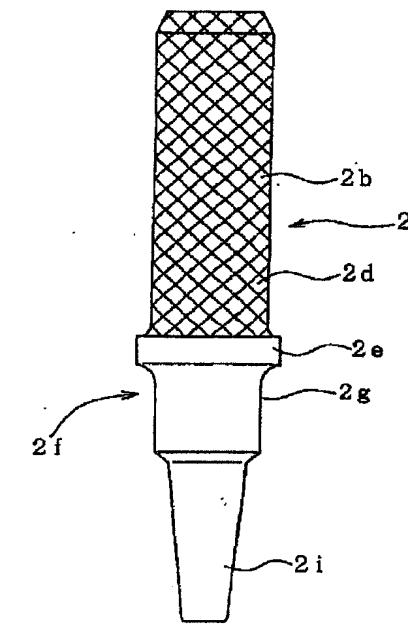
상기 유약층의 팽창연화점이 520~620°C인 것을 특징으로하는 스파크 플러그.

도면

도면1



도면2



27-26

도면3

